

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-000734

(43)Date of publication of application : 07.01.1980

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08K 5/34

G03C 1/78

(21)Application number : 53-073896

(71)Applicant : DIAFOIL CO LTD

(22)Date of filing : 19.06.1978

(72)Inventor : KAGIYAMA TAKASHI
WATANABE MASAJI

(54) COLORED POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: A polyester film colored blue usable for X-ray photograph, having a desirable color, comprising Color Index Solvent Blue 97 as a colorant having improved heat resistance and compatibility.

CONSTITUTION: 50W1000ppm, preferably 100W500ppm, of Color Index Solvent Blue 97 is incorporated into a polyester. The colorant is added during the polyester preparation, mixed with pellets before molding, or during the extrusion step. If the amount of the colorant is ≤ 50 ppm, the coloring effect is insufficient. If the amount is $\geq 1,000$ ppm, the transparency of the film is lowered and the color is dark, scarcely transmitting light.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-734

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 67/02

C 08 K 5/34

G 03 C 1/78

識別記号

庁内整理番号

7195-4J

7016-4J

6791-2H

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月7日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 着色ポリエステルフィルム

横浜市旭区白根町1312番地の14
6

⑯ 特 願 昭53-73896

⑰ 出 願 人 ダイアホイル株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)6月19日

東京都千代田区丸の内二丁目5

⑲ 発 明 者 鎌山喬

番2号

横浜市緑区桜台26番地7

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名

㉑ 発 明 者 渡邊正路

明 細 書

1 発明の名称

着色ポリエステルフィルム

2 特許請求の範囲

- (1) カラー インデックス ソルベント ブル
ー 97 (Color Index Solvent Blue 97)
を50~1000 ppm 含有してなる着色ポリ
エステルフィルム

- (2) 着色ポリエステルフィルムがレントゲン写
真用ポリエステルフィルムである特許請求の
範囲第1項記載の着色ポリエステルフィルム

3 発明の詳細な説明

本発明は、着色ポリエステルに関し、特に青
色に着色された高品位のポリエステルフィルム
に関する。

従来繊維、フィルムの分野ではポリエステ
ルの青味付けが行なわれており、フィルム特にレ
ントゲン写真用においては、その写真像の識別
を容易にするため、ベースフィルムを青色に着
色して用いられている。フィルムの着色法とし

ては、繊維の分野で実施されている溶剤着色法、
表面塗布コーティングなどによる方法が挙げら
れるが、いずれもポリエステルフィルムが物理
的・化学的に安定な構造であるため容易でなく、
しかも着色工程が長くなるので好ましくない。
従つてポリエステルの合成時または加熱溶解成
形時に着色剤を添加混入し、ポリマー中に均一
に分散溶解される原液着色法がよい。この方法
を採用するには着色剤は、通常ポリエステルの
重合及び成形に必要な270℃乃至310℃の
高温に耐え得ることが必要である。即ちポリエ
ステルの製造、加工工程における溶解条件下で
着色剤自体の分解による退色、変色がなく、し
かもポリエステルの重合を阻害したり又は溶解
下で重合度低下を促進しないことが必要である。
なかでも色調の熱安定性は特に重要である。即
ちポリエステルフィルムは通常テンター方式で
製膜されるので耳ロスを伴う。この耳ロスはフ
ィルム原料レジンの分留り向上のため、回収再
使用される。従つて熱安定性の悪い着色材を用

いた場合には特に再生品の混入により色調が変化し製品価値を著しく低下させる。

レントゲン写真フィルムにおいては、短波長域に感光領域を有するため、青味付けされたベースフィルムは、短波長域の光の吸収の少ないことが望ましい。これはレントゲンフィルムの様にフィルム支持体の両面に写真乳剤を施されているものにとつて、撮影の際にフィルター減感作用が起りかつ黄色かぶりをもつ識別の容易でない写真像が得られる欠点を防ぐためである。

一般に青色着色剤といつてもその色調はかなり異なっているので青色着色剤を添加した青味フィルムの色調も赤味のある青色から緑味の強い青色まで、また明るい青色から暗い青色までと様々な色調のフィルムが得られる。赤味のある青色フィルムは、観察者の目の疲れを大にするので好ましくなく、緑味の強い青色フィルムは、得られた画像の鮮明さが劣るため不適当である。従つてレントゲン写真用の青味付けされたベースフィルムの色調は、非常に限られた狭

い範囲の色調が要求される。

次に青味付け用の着色剤に要求される重要な特性としてポリエステルとの相容性がよいことが挙げられる。原液着色をする際には、まず着色剤が容易にポリエステル中に均一に分散あるいは溶解することが必要である。特にレントゲン写真用ベースフィルムとして用いる場合には、高度の透明性、及び光学的欠陥のないフィルムが要求されるため、着色剤の分散が不十分でフィルム中に濁りを生じたり、粒状の異物となることは望ましくない。また分散性が良好であつても延伸工程に於いて着色剤の微少分散粒子とポリエステルとの界面で空隙を生じ、光の散乱を生じてフィルムの濁りを増加させるようなことがあつてはならない。また延伸後のフィルムは、通常比較的高温下で熱処理を通常施されるが、この際は短波長域の光の吸収が大きくなる事も重要である。

以上述べた様にレントゲン写真用ベースフィルムの青味付け着色剤は、耐熱性、相溶性が良

好で青味付けを行なつたフィルムが好ましい色調を有していることが必要である。本発明者らは、青色に着色したポリエステルフィルム特にレントゲン写真用青味付けフィルムとして好ましい着色ポリエステルフィルムを得るべく上記の点について鋭意研究を行なつた結果本発明を完成したものである。

即ち本発明は、カラー インテックス ソルベント ブルー 97 (Color Index Solvent Blue 97) を 50 ~ 1000 ppm (以下 ppm はすべて重量 ppm を意味する) 含有してなるポリエステルフィルムに存する。

本発明を更に詳細に説明する。

本発明におけるポリエステルとは酸成分としてテレフタル酸を、グリコール成分としてはエチレングリコールを主たる構成成分とするポリエステルを指すが、他の第三成分を含有していてもかまわない。第三成分としては、酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の一種又は二種以上、 β -ヒドロキシエトキシ安

息香酸、 p -ヒドロキシ安息香酸、アジピン酸、セバシン酸等、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ノド-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、脂環族、芳香族のジオキシ化合物やポリエチレングリコール等のホリアルキレングリコールの一種又は二種以上を用いることができる。いずれにしても本発明のポリエステルは反復構造単位の少くとも 50 モル % がエチレンテレフタレート単位であるポリエステルを指す。かかるポリエステルは通常の方法で製造される。例えばテレフタル酸ジメチルエステルとエチレングリコールとをエステル交換させるか、或はテレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化させるかして、ビス- β -ヒドロキシエチルテレフタレート又はその低重合体を製造する第 1 段の反応と、この反応生成物を重合させる第 2 段の反応とから製造される。なおこの第 1 段反応に用いる触媒としては、カルシウム化合物、亜鉛化合物、

マンガ化合物等が用いられる。第2段反応には、アンチモン化合物、コバルト化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物等が用いられる。更に安定剤としてりん化合物が用いられるが、ポリマーに着色を与える化合物は使用をさけるか、量を調節して用いることが必要である。

本発明において使用するカラー インテックス ソルベント ブルー 77 としてはバイエル社製 商品名マクロレックスブルー RR が知られている。本化合物の添加時期は、ポリエステル製造中に添加するとか、成形前にペレットにまぶすなど均一な溶解分散が得られるあらゆる時期に添加することができるが、重合反応槽の汚染という点を考慮すると、むしろ押出成形工程で添加した方がよい。成形工程での着色剤の添加方法は、直接ペレットに必要量着色剤を添着させて成形加工を行う方法、またはあらかじめ高濃度のマスターバッチレジンを作成しこれを未着色レジンで希釈して行なう方法等があるが、いずれの方法を用いても良い。本着色剤の添加

量は、ポリエステルに対し50~1000 ppm、より好ましくは100~500 ppm がよい。50 ppm 以下では、添加量が少ないため、着色の効果が不十分である。1000 ppm では濃度が濃すぎるため光が殆んど透過せず、透明性が低下し色調も黒味を帯る傾向があり好ましくない。

本発明の青色着色ポリエステルフィルムの色調について説明する。物体色を測定する方法及びその表示方法は、JIS-Z8722-1971 および JIS-Z8701-1971 に規定されている。

この規格は 1971 年の国際照明委員会 (Commission Internationale de l'Eclairage) に加入

の副色部会により規定されたものである。この表示法によりすべての色は、前述の日本工業規格に定義されている X、Y および Z で表わされ得る。

第1図は、JIS-Z8701-1971 に規定された色度図に本発明により青色に着色されたポリエステルフィルムの色度を示したものである。

点Cは標準の光を表わし、C-Aは本発明により青色に着色されたポリエステルフィルムの色度を示すグラフである。着色剤の添加量を減少させた場合はC-A上で点Cに近づき、一方濃度を増した場合は、C-A上で点Cから遠ざかる軌上に位置する。C-Vは赤味のある青を示し、C-Gは緑味のある青であることを示す。本発明のポリエステルフィルムは、色度図の表示においても明らかなように赤味を帯びたり緑味の強い青色でなくバランスの取れた鮮やかな明るい青色フィルムであり、目の疲労感も少なく、レントゲン写真用ベースフィルムとしてふさわしい色調を有している。

次に本発明の、着色剤含有ポリエステルの特性について説明する。

(1) ポリエステルの溶解熱安定性

第2図に見られるように本着色剤300 ppm を添加して290℃に溶解保持した際の原料ポリエステルと重合後の低下は、着色剤を添加しない場合と比べ全く差がなく、何らポリ

エステルの溶解熱安定性に悪い影響を及ぼさないことがわかる。また重合反応初期に本着色剤を添加して重合反応を行なつても、重合反応速度には何ら影響せず、しかも鮮やかな青色に着色されたポリエステルレジンを得ることができる。

(2) 長時間の溶融加熱後の色調の変化

第3図に示されるように、本着色剤を300 ppm 含有したポリエステルを長時間溶融状態で保持しても着色剤の熱分解による変色、退色はほとんどなく、明るい青色の色調を保持。従つて再生品を用いても色調的に何ら問題なく使用することができる。

(3) その他

本着色剤を添加したポリエステルを溶融押出製膜を実施した際に、延伸時の破断等の延伸性の低下もなく、フィルム中の着色剤の分散、相溶性も極めて良好である。また延伸応力下での着色剤の分散不良によるポリマーと着色剤との界面において空隙の発生するよう

なこともない。

延伸されたフィルムは、熱処理を行なつて配向を固定しその機械的特性を更に強固なものにしているが、この熱処理は、加熱された空気で行なわれる。この際に加熱空気と着色剤とポリエステルとの三者の相互作用により、青味付けされた延伸フィルム中の短波長域即ち440~400nm近傍の吸収が著るしく増大する場合がある。本発明のポリエステルフィルムの場合には、熱処理を実施しても短波長域の吸収の増加の程度が小さい青色着色フィルムを得ることができ、従つて写真現像を行なつた際には鮮明な画像が得られる。

カラー インテックス ソルベント ブルー 77で着色された二軸延伸フィルムはレントゲン写真用ベースフィルムとして有用であるが、その他農業用フィルムとして用いることができる。本着色フィルムは、一般には、50~250μmの厚みで用いられる。

なお、本発明に於ては、その透明性を損なわ

ない

2) フィルム：180μmの着色ポリエステルフィルム単独で測定した。

III フィルムの黄色味の判定：

180ミクロンの青色に着色したフィルムを日立分光光度計を用いて可視スペクトルを測定し625nm及び400nmにおける吸光度を測定し、その比、即ち A_{400}/A_{625} の値でフィルムの黄色味を判定した。一般に可視領域の吸収スペクトルにおいては、400nmに吸収を有する物体は黄色味を有しており、他方625nm付近に吸収を有する場合には、青色味を有している。従つて A_{400}/A_{625} の値が小さければ小さい程黄色味の少ない青色であると言える。この値は好ましくは0.8以下が良い。

実施例 I

ジメチルテレフタレート100部エチレングリコール70部及び酢酸カルシウム・ $\frac{1}{2}$ 水塩0.09部を、攪拌装置、分縮器等を備えた反応器に仕込み加熱昇温すると共にメタノールを留

ない程度にカオリン、タルク、炭酸カルシウム、無定形シリカ、等の不活性無機化合物を少量含有していてもよいし、また抗酸化剤、帯電防止剤、耐侯剤等を含有していてもよい。

以上述べて来た様に本発明によれば従来困難であつた鮮やかな明るい青色に着色したポリエチレンテレフタレートフィルムを容易に得ることができ。

以下に具体例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお実施例中「部」とあるのは重量部を示す。用いた測定方法を以下に記す。

I 極限粘度：ポリマー1gをフェノール/テトラクロルエタン(50/50重量比)100mlに溶解し、30℃で測定した。

II 着色ポリエステルの可視スペクトルの測定：

1) レジン：着色剤を含有したポリエステル0.6gをフェノール/テトラクロルエタン(50/50重量比)100ccに溶解し、日立分光光度計を用いセル長1cmを用いて測定した。

去させてエステル交換を行ない生成するメタノール及び過剰のエチレングリコールを留去させた。得られた反応生成物についてりん酸0.04部三酸化アンチモン0.03部を添加し、系内を減圧にすると共に昇温を開始した。最終的に0.3mmHg、280℃で反応を行ない、4時間反応を行なつた後、極限粘度0.66のポリエチレンテレフタレートポリマーを得た。このポリエチレンテレフタレート100部にマクロレックスブルーRR(カラー・インテックス・ソルベント・ブルー77)を0.03部添加し、通常の熔融製膜法により未延伸フィルムを得た。得られたシートをガラス転移点以上の温度で縦及び横方向にそれぞれ3.5倍延伸を行ない180μmのフィルムとなした。延伸操作は破断もなくスムーズに行うことができ、得られたフィルム中への着色剤の分散相溶性も良好で異物等の発生もなかつた。次に延伸後のフィルムを220℃で熱処理を行なつた。また別途厚み●180μmの未延伸フィルムを製造した。

延伸フィルム（熱処理なし）、延伸熱処理フィルム、及び厚さ180μの未延伸フィルムの可視スペクトルを測定し、色度表示の為のx、y及び着色剤の分解性黄味の程度等について評価した。それらの結果を第1表に示した。第1表から明らかなように本着色剤を用いて青色に着色したフィルムは、溶融押出工程で重合度低下に与える影響もなく、着色剤の分解による変色、退色及びフィルムの黄味の増加等も殆んどない。鮮やかな明るい青色に着色されたフィルムであつた。

本実施例で得られた、熱処理を施した二軸延伸フィルムに常法（例えば特公昭45-15187号公報に記載の方法）により、下引層及びゼラチンシウヨウ化（臭汰化）銀乳剤層を設けた。このフィルムを写真現像液で処理しても、フィルムの色は、感光層を塗布する前と全く変わらなかつた。

実施例2

ジメチルテレフタレート10.0部 エチレング

リコール7.0部及び酢酸カルシウム●水塩0.09部を反応器に仕込み、加熱昇温すると共にメタノールを留去させてエステル交換を行ない反応開始後約4時間を要して230℃に達せしめ実質的にエステル交換反応を終了した。ついでりん酸0.04部とマクロレックスブルーRR（カラー・インテックス・ソルベント・ブルー97）0.04及び三酸化アンチモン0.03部を添加し釜内を減圧にして重合反応を行なつた。最終的に圧力0.3mmHg、温度280℃で行ない、4時間反応後ポリエステルレジンを得た。得られた着色ポリエステルの無限粘度は0.64で通常の着色剤を添加しない場合と重合性は変わらない。更に着色レジンの色調は熱分解による、変色、退色、濁り等を生じることとは殆んどなく鮮やかな明るい青色であつた。得られた着色ポリエステルレジンを実施例1と同様に押出製膜を行ない180μの未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムも実施例1と同様の良好な色調であつた。

第1表 カラー・インデックス・ソルベント・ブルー97添加フィルムの特性評価

実施例	着色剤仕入量 ppm	着色剤分析値 ppm	フィルムの種類 の理 由	厚さ μ	x	y	フィルム黄色度 A400/A435	無限粘度
1	300	300	延伸	180	0.2970	0.3081	0.398	0.634
2	300	300	延伸	180	0.2982	0.3086	0.471	0.617
3	300	300	延伸	180	0.2950	0.3101	0.601	0.617
4	400	340	延伸	180	0.2956	0.3072	0.365	0.617

図面の簡単な説明

- (a) 第1図は JIS-Z8701-1971 に規定された色度図に、本発明により着色されたポリエステルフィルムの色度を示したものである。点Oは標準光を示し、O-Aは本発明のポリエステルフィルムの色度を、O-Bは緑味のある青色（Greenish Blue）、O-Cは赤味のある青色（Reddish Blue）を示す。点1-1、1-2、1-3、2、はそれぞれ実施例1-1、1-2、1-3、及び実施例2で得られたポリエステルフィルムの色度を示す。
- (b) 第2図は290℃におけるポリエステルの溶融保持下での重合度の変化を示すグラフであり、横軸は熱処理時間を、縦軸は無限粘度（η）を示す。グラフ中①印はカラー・インデックス・ソルベント・ブルー97を300ppm添加したポリエステルを、実線は添加しないポリエステルの経時変化を示す。
- (c) 第3図は、カラー・インデックス・ソルベント・ブルー97を300ppm含有するポリ

エステルを290℃で1分及び4分溶融保持したときの可視スペクトルを示すグラフであり、横軸は波長 (nm) を縦軸は吸光度 (A) を示す。グラフ中——は1分、----は4分間それぞれ溶融保持したポリエステルスペクトルを示す。

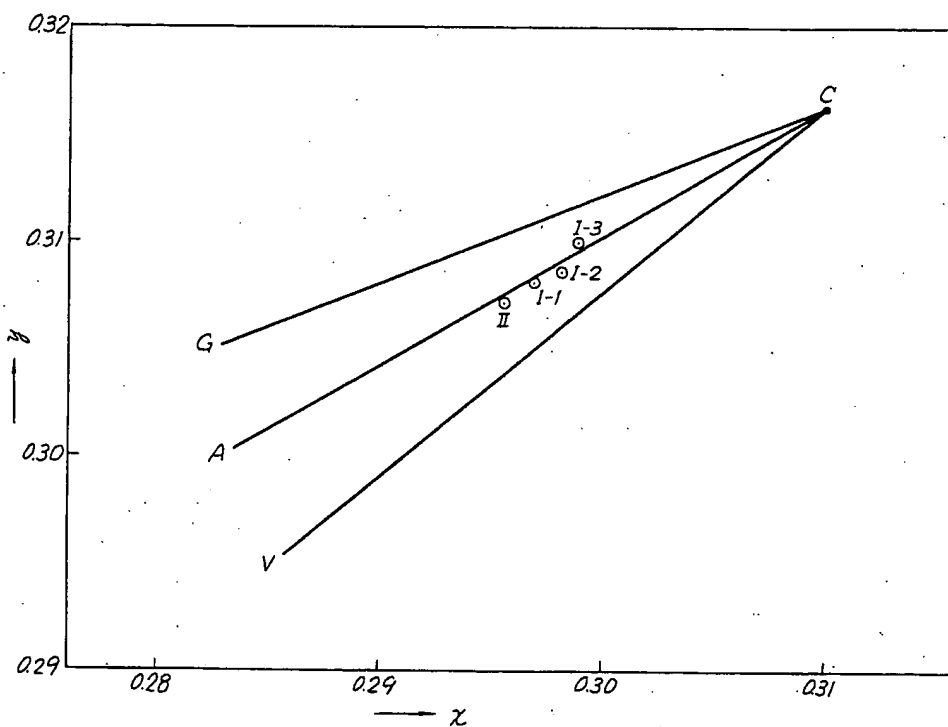
出 頭 人 ダイアホール株式会社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

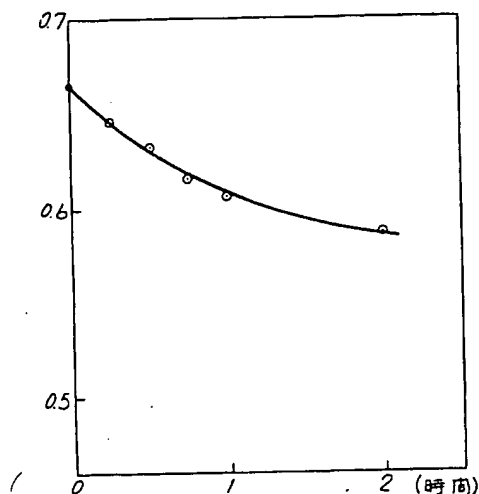


図 1 名

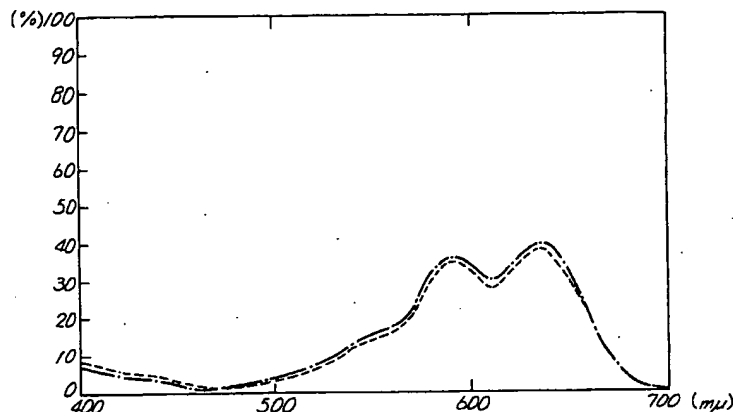
図 1



才 2 図



才 3 図



続補正書(自発)

昭和53年9月26日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1 事件の表示 昭和53年 特許願第73896号

2 発明の名称

着色ポリエステルフィルム

3 補正をする者

出願人 ダイアホイル株式会社

4 代理人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目六番地
三菱化成工業株式会社内
(6816) 弁護士 長谷川

(注か1名)

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

- (1) 明細書第2頁下から2行に「分留り」とあるを「歩留り」と訂正する。
- (2) 同第4頁最下行に「着色材」とあるを「着

色剤」と訂正する。

- (3) 同第4頁3行に「相容性」とあるを「相溶性」と訂正する。

- (4) 同第4頁12行に「微少分散粒子」とあるを「微細分散粒子」と訂正する。

- (5) 同第4頁下から5行に「通常比較的高温下で熱処理を通常施される」とあるを「通常比較的高温下で熱処理を施される」と訂正する。

- (6) 同第8頁3行に「50 ppm以下」とあるを「50 ppm未満」と訂正する。

- (7) 同第8頁4行に「1000ppmでは」とあるを「1000ppmを超え」と訂正する。

- (8) 同第9頁7行に「青」とあるを「青色」と訂正する。

- (9) 同第10頁下から6行に「ポリエステルを」とあるを「ポリエステルは」と訂正する。

- (10) 同第12頁下から3行に「10 cc」とあるを「10 ml」と訂正する。

- (11) 同第13頁6行に「625nm及び400nm」とあるを「625mμ及び400mμ」と訂正する。

02 同第13頁9行に「400nm」とあるを

「400mμ」と訂正する。

03 同第13頁11行に「625nm」とあるを

「625mμ」と訂正する。

04 同第18頁8～9行に「点1-1、1-2、

1-3、2」とあるを「点1-1、1-2、

1-3、Ⅱ」と訂正する。

05 同第18頁下から6行に「²(7)」とあるを

「²(7)」と訂正する。

訂正
訂正
訂正
訂正

以 上